

PC-80126
(18)
/19

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003年1月16日 (16.01.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/004758 A1

(51) 国際特許分類⁷: D06M 15/55, 15/59, B29B 15/10

(WADAHARA,Eisuke) [JP/JP]; 〒791-3120 愛媛県伊予郡松前町筒井1456 東レ瀬戸寮413 Ehime (JP). 西村 明 (NISHIMURA,Akira) [JP/JP]; 〒791-3120 愛媛県伊予郡松前町大字筒井1455 Ehime (JP). 堀部 郁夫 (HORIBE,Ikuo) [JP/JP]; 〒791-0121 愛媛県松山市湯の山2丁目3番地3号 Ehime (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/06696

(22) 国際出願日: 2002年7月2日 (02.07.2002)

日本語

(25) 国際出願の言語: 日本語

(74) 代理人: 佐藤謙二 (SATO,Kenji); 〒520-8558 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 株式会社東レアイ・ピー・イー 滋賀支所内 Shiga (JP).

(26) 国際公開の言語: 日本語

(81) 指定国(国内): US.

(30) 優先権データ:
特願2001-203263 2001年7月4日 (04.07.2001) JP

(84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DF, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).

特願2002-126065 2002年4月26日 (26.04.2002) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 東レ株式会社 (TORAY INDUSTRIES, INC.) [JP/JP]; 〒103-8666 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: および

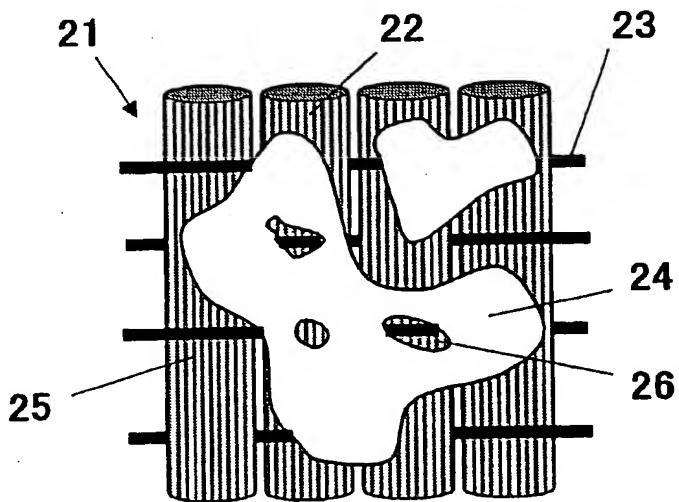
添付公開書類:
— 国際調査報告書

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 和田原 英輔

[統葉有]

(54) Title: CARBON FIBER REINFORCED BASE MATERIAL, PREFORM AND COMPOSITE MATERIAL COMPRISING THE SAME

(54) 発明の名称: 炭素繊維強化基材、それからなるプリフォームおよび複合材料



WO 03/004758 A1

(57) Abstract: A carbon fiber reinforced base material which has a fabric comprising carbon fiber bundles and a first resin adhered to said fabric, characterized in that the carbon fiber bundle comprises a lot of continuous carbon filaments, has a tensile elastic modulus of 210 GPa or more and a breaking strain energy of 40 MJ/m³ or more, and said fabric has the first resin adhered thereto in an amount of 1 to 20 parts by weight relative to 100 parts by weight of the fabric; a preform prepared by laminating a plurality of sheets of the carbon fiber reinforced base material and forming them in one piece through the first resin; and a composite material prepared by impregnating the preform with a matrix resin, followed by forming.

[統葉有]



2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

炭素繊維束からなる布帛と該布帛に接着した第1の樹脂とからなる炭素繊維強化基材において、前記炭素繊維束は、多数の連続炭素フィラメントからなり、前記炭素繊維束の引張弾性率が210 GPa以上であり、かつ、前記炭素繊維束の破壊歪エネルギーが40 MJ/m³以上であり、前記布帛に接着した前記第1の樹脂の量が、前記布帛100重量部に対して、1乃至20重量部であることを特徴とする炭素繊維強化基材。この炭素繊維強化基材が複数枚積層され、第1の樹脂により一体化されたプリフォーム。このプリフォームにマトリックス樹脂が含浸されて成形された複合材料。

明細書

炭素繊維強化基材、それからなるプリフォームおよび複合材料

技術分野

本発明は、炭素繊維強化基材、それからなるプリフォームおよび複合材料に関する。

本発明は、炭素繊維強化基材を用いたプリフォームの成形において、優れた取扱性を有する炭素繊維強化基材に関する。この取扱性は、炭素繊維強化基材のコシ、形態安定性、賦型性、および、積層する際のタック性の内少なくとも一つを意味する。

また、本発明は、このような優れた取扱性を有する炭素繊維強化基材から形成されたプリフォームを用いた複合材料の成形において、優れた樹脂の含浸性を有するプリフォームに関する。

更に、また、本発明は、このような優れた樹脂の含浸性を有するプリフォームから形成された力学特性に優れた複合材料に関する。この力学特性は、衝撃付与後の圧縮強度、および、温熱処理後の圧縮強度の内少なくとも一つを意味する。

背景技術

炭素繊維を強化繊維とした複合材料は、その力学特性、軽量性に基づき、航空、宇宙、スポーツ用途に用いられてきた。

この複合材料の代表的な製造方法として、オートクレーブ成形法が知られている。かかる成形法では、一方向に引きそろえられた炭素繊維束からなるシートの炭素繊維束にマトリックス樹脂が含浸されてなるプリプレグが用いられる。このプリプレグは、成形型内に積み重ねられ、オ

ートクレープにて加熱・加圧されて複合材料とされる。

複合材料成形の基材としてのここで用いられるプリプレグは、信頼性の高い複合材料が得られる利点を有するが、コシが強過ぎて、賦形され難い欠点を有する。また、このプリプレグを用いた複合材料の製造には、コストが高く、かつ、生産性が低いと云う問題があった。

生産性に優れる複合材料の成形法として、注入成形法が知られている。注入成形法としては、例えば、レジン・トランスファー・モールディング成形法（R T M）がある。レジン・トランスファー・モールディング成形法（R T M）では、マトリックス樹脂が予備含浸されていない炭素繊維束（ドライな炭素繊維束）からなる基材が、複雑な成形型の中に配置され、液状（低粘度）のマトリックス樹脂がそこに注入されることにより炭素繊維束中にマトリックス樹脂が含浸される。

ところが、このような注入成形法は、複合材料の生産性には優れるが、用いられる基材（例えば、ドライな織物）が目ズレし易い（形態不安定）、基材にコシがなさ過ぎるため容易に折れ曲がる、積層した時に基材同士が接着されない（タック性がない）等の基材の取扱性に関する問題があった。この他にも、マトリックス樹脂が低粘度である必要があるため、例えば、上記プリプレグに用いられる高粘度のマトリックス樹脂から成形された複合材料に比べて、力学特性が低い問題があった。これらの諸問題により、複合材料において炭素繊維本来の特性を十分発現できずに、用いられる炭素繊維の特性から期待される複合材料の力学特性が得られない問題を引き起こしていた。

この問題に対し、米国特許第5,071,711号明細書には、強化繊維布帛に熱可塑ライクな樹脂を付与し、基材としてのドライな織物の取扱性の向上、注入成形に用いるプリフォームの形態安定化に関する技術が提案されている。

また、Journal of Advanced Materials, Volume 32, No. 3, July 2000, P27-34、あるいは、Composites part A, Volume 32, 2001, P721-729には、エポキシ樹脂とエラストマー粒子またはポリアミド6とを配合した樹脂を織物上に塗布することにより、注入成形によって得られるCFRPの力学特性（ModeI, II の層間破壊韌性等）が向上することが報告されている。

しかしながら、以上の提案では、基材の取扱性は向上するものの、力学特性は向上しない、または、向上が不十分なものであった。つまり、例えば、航空機の一次構造部材に要求されるレベルの極めて高い力学特性は、織物等に樹脂を塗布するだけで達成できず、使用する炭素繊維自体が必要な特性を有していない場合には、かかる複合材料もまた必要な力学特性（特に衝撃付与後の圧縮強度）を発現できないのである。

また、以上の提案に記載されている注入成形法では、単に炭素繊維束が一方向に配列されてなる炭素繊維束シートは、ドライな状態では、繊維配向を維持したまま取り扱うことができないため、二方向性織物を用いている。

しかしながら、例えば、航空機の一次構造部材においては、非常に高い力学特性、特に、衝撃付与後の圧縮強度、湿熱処理後の高温圧縮強度が要求される。二方向性織物では、炭素繊維束が二方向に織組織を形成している。そのため、それぞれの一方向における強化繊維量は、本質的に半分となる。また、たて糸とよこ糸とがほぼ同じ繊度であるため、たて糸とよこ糸の交錯点では、炭素繊維束の大きな屈曲（クリンプ）が発生する。これらに起因して、二方向に炭素繊維束が配列されたプリプレグは、一方向に炭素繊維束が配列されたプリプレグの半分レベルの力学特性しか発現出来ない。

すなわち、用いる炭素繊維束に必要な特性や、それからなる布帛の形

態が、高い力学特性を発現するために特に重要な要因であるにも関わらず、そのことに関する説明は、上記提案に全く開示されていない。

本発明は、かかる従来技術の問題点の解決を目的とするものであり、具体的には、コシ、形態安定性、賦型性、タック性等に優れた取扱性を有する炭素繊維強化基材の提供、この基材からなるマトリックス樹脂の含浸性が良好なプリフォームの提供、ならびに、このプリフォームからなる衝撃付与後または湿熱処理後の圧縮強度等の力学特性に優れ、生産性も良好な複合材料の提供を目的とする。

発明の開示

本発明に係る炭素繊維強化基材は、炭素繊維束からなる布帛と該布帛に接着した第1の樹脂とからなる炭素繊維強化基材において、前記炭素繊維束は、多数の連続炭素ファイラメントからなり、前記炭素繊維束の引張弾性率が210 GPa以上であり、かつ、前記炭素繊維束の破壊歪エネルギーが40 MJ/m³以上であり、前記布帛に接着した前記第1の樹脂の量が、前記布帛100重量部に対して、1乃至20重量部であることを特徴とする。

前記第1の樹脂の量が、前記布帛100重量部に対して1乃至10重量部であることが好ましい。

前記布帛に接着した第1の樹脂が、前記炭素繊維束の内部よりも前記布帛の表面により多く偏在していることが好ましい。

前記炭素繊維束の前記引張弾性率が280を超える500 GPa未満であり、かつ、前記炭素繊維束の破壊歪エネルギーが53 MJ/m³以上であることが好ましい。

前記布帛が、一方向性織物、二方向性織物または一方向性シートであり、炭素繊維強化基材の炭素繊維目付が50乃至500 g/m²で、か

つ、炭素繊維強化基材の厚みが0.1乃至0.8mmであることが好ましい。

前記布帛が、一方向性織物または一方向性シートであり、炭素繊維強化基材の通気性が10乃至200cm³/cm²·secであることが好ましい。

前記第1の樹脂が、前記布帛の表面に点在し、点在しているそれぞれの第1の樹脂の直径が、1mm以下であることが好ましい。

前記第1の樹脂が、前記布帛の表面に不連続状に存在していることが好ましい。

前記第1の樹脂が、前記布帛の表面に存在し、表面に存在する第1の樹脂の平均厚さが、5乃至250μm以下であることが好ましい。

前記第1の樹脂の融点または流動開始温度が、50乃至150°Cであることが好ましい。

前記第1の樹脂の主成分が、熱硬化性樹脂であることが好ましい。

前記第1の樹脂の主成分が、熱可塑性樹脂であることが好ましい。

前記熱可塑性樹脂の量が、前記第1の樹脂の70乃至100重量%であることが好ましい。

前記第1の樹脂の主成分が、エポキシ、ポリアミド、ポリエーテルイミド、ポリフェニレンエーテル、ポリエーテルスルフォンおよびフェノキシから選ばれた少なくとも1種であることが好ましい。

前記第1の樹脂よりも融点または流動開始温度が高い第2の樹脂が、前記布帛100重量部に対して1乃至10重量部の量で前記布帛に接着していることが好ましい。

前記第1の樹脂の融点もしくは流動開始温度において溶解しないまたは流動しない第2の樹脂が、前記布帛100重量部に対して1乃至10重量部の量で前記布帛に接着していることが好ましい。

前記第2の樹脂が、前記第1の樹脂により前記布帛の表面に接着されていることが好ましい。

前記第2の樹脂が、平均粒子直径が1乃至500μmの粒子であることが好ましい。

前記第2の樹脂の主成分が、熱可塑性樹脂であることが好ましい。

前記第2の樹脂の主成分が、ガラス転移点が30乃至280°Cのポリアミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミドおよびポリエーテルスルフォンから選ばれた少なくとも1種の熱可塑性樹脂であることが好ましい。

本発明に係るプリフォームは、少なくとも上記いずれかの炭素繊維強化基材が、2層以上積層されてなり、炭素繊維強化基材同士が、前記第1の樹脂または前記第2の樹脂により接着され一体化している。

本発明に係る複合材料は、少なくとも前記プリフォームと第3の樹脂とからなる複合材料であって、前記プリフォームに前記第1の樹脂と異なる第3の樹脂が含浸されてなる。

図面の簡単な説明

第1図は、本発明の炭素繊維強化基材の一態様の平面模式図である。

第2図は、本発明の炭素繊維強化基材の別の態様の平面模式図である。

第3図は、本発明の炭素繊維強化基材の別の態様の縦断面模式図である。

第4図は、本発明の炭素繊維強化基材の別の態様の縦断面模式図である。

第5図は、本発明の炭素繊維強化基材に用いられる布帛の別の態様(一方向性織物)の斜視図である。

第6図は、本発明の炭素繊維強化基材に用いられる布帛の別の態様

(一方向性織物) の斜視図である。

第 7 図は、本発明の炭素纖維強化基材の別の態様の縦断面模式図である。

第 8 図は、本発明の炭素纖維強化基材の別の態様の縦断面模式図である。

第 9 図は、本発明のプリフォームの一態様の縦断面模式図である。

第 10 図は、本発明の複合材料の一態様の縦断面模式図である。

第 11 図は、航空機の一次構造部材を示す概略斜視図である。

第 12 図は、本発明の複合材料が用いられた構造要素の一例の概略斜視図である。

第 13 図は、本発明の複合材料が用いられた構造要素の別の一例の概略斜視図である。

図面中の符号の説明

1 1、2 1、3 1、4 1、7 1、8 1：炭素纖維強化基材

1 2、2 2、3 2、4 2、5 2、6 2、7 2、8 2：炭素纖維を用いてなるたて糸束

1 3、3 3、7 3：炭素纖維を用いてなるよこ糸束

1 4、2 4、3 4、4 4、7 4、8 4、9 3、1 0 3：第 1 の樹脂

1 5、2 5、3 5、4 5、7 6、8 6：布帛

2 3、4 3、5 3、6 3、8 3：補助纖維を用いてなる補助よこ糸束

5 1、6 1：一方向性織物

6 4：補助纖維を用いてなる補助たて糸束

7 5、8 5、9 4、1 0 4：第 2 の樹脂

9 0：炭素纖維強化基材

9 1：プリフォーム

9 2：連続した炭素纖維を用いてなる布帛

101：複合材料

102：第3の樹脂

111：航空機

112：主翼

113：床支持桁

114：胴体

115：垂直尾翼

116：水平尾翼

121、131：構造要素

122、132：スキン材

123、133：桁材

124、134：リブ材

発明を実施するための最良の形態

本発明の炭素繊維強化基材は、炭素繊維束からなる布帛とこの布帛に接着した第1の樹脂とからなる。炭素繊維束は、多数の連続炭素フィラメントからなる。炭素繊維束は、210 GPa以上の引張弾性率と40 MJ/m³以上の破壊歪エネルギーを有する。第1の樹脂の布帛への接着量は、布帛100重量部に対して1乃至20重量部である。

連続した炭素フィラメントとは、布帛の中において炭素フィラメントが実質的に連続であることを意味する。実質的に連続の表現は、好ましいことではないが、多数の炭素フィラメントの内の極めて小数が、炭素繊維束の形成や布帛の形成において、破断する場合があることが考慮されて用いられている。

本発明の炭素繊維基材における炭素繊維束は、210 GPa以上の引張弾性率を有し、かつ、40 MJ/m³以上の破壊歪エネルギーを有す

る。

引張弾性率は、250を超える600GPa未満であることが好ましく、280を超える500GPa未満であることがより好ましく、290を超える400GPa未満であることが更に好ましい。

引張弾性率が210GPa未満であると、炭素繊維基材を用いて形成される複合材料の力学特性が充分でない。

引張弾性率は、JIS-R-7601に規定される測定法に従って測定される。単位は、GPaである。

破壊歪エネルギーは、45MJ/m³以上であることが好ましく、53MJ/m³以上であることがより好ましく、56MJ/m³以上であることが更に好ましい。破壊歪エネルギーは、高ければ高いほど良いが、現在、通常に入手可能な炭素繊維束に基づくと、80MJ/m³以下であるのが一般的である。

破壊歪エネルギーが40MJ/m³未満であると、炭素繊維基材を用いて形成される複合材料の力学特性が充分でない。すなわち、衝撃を受けた場合に、炭素繊維束に破断が生じる場合がある。この力学特性は、衝撃付与後の常温圧縮強度（Compression After Impact、以下略してCAIと記す）により判定することが出来る。

特に、破壊歪エネルギーが40MJ/m³未満であると、炭素繊維束が一方向に配列されている一方向性の布帛の複数枚が積層されて形成される疑似等方積層構成を有する複合材料のCAIが著しく劣る。

複合材料のCAIは、複合材料が輸送機器（特に航空機）の構造部材（特に一次構造部材）として用いられる場合に、非常に重視される力学特性である。複合材料がこのような構造部材に用いられるためには、優れたCAIを有していることの要求が、一層高まっている。

破壊歪エネルギー（W）は、JIS-R-7601に規定される測定

法に従って測定された引張強度 (σ) と引張弾性率 (E) とに基づき、式 $W = \sigma^2 / 2 \times E$ により算出される。単位は、 MJ/m^3 ($10^6 \times J/m^3$) である。

本発明の炭素繊維基材における布帛に接着している第1の樹脂の量は、布帛100重量部に対して1乃至20重量部である。この量は、1乃至10重量部であることが好ましい。

第1の樹脂は、布帛の内部、すなわち、隣接する炭素繊維束の間あるいは炭素繊維束の隣接する炭素フィラメントの間に存在していても、あるいは、布帛の表面に布帛の内部よりもより多く、すなわち、偏在して接着していくても良い。

偏在とは、第1の樹脂の70体積%以上、好ましくは80体積%以上、更に好ましくは90体積%以上が、布帛の表面に存在している状態を云う。

第1の樹脂が、布帛に布帛100重量部に対して1乃至20重量部接着していることにより、炭素繊維強化基材を積層してプリフォームを得る際の基材同士のタック性（接着性）がもたらされる。更に、布帛に適度なコシが付与されるとともに、布帛における炭素繊維束の目ズレが防止され、布帛の形態安定性がもたらされる。その結果、取扱性に優れた炭素繊維強化基材を得ることが可能となる。

この付着量の第1の樹脂は、炭素繊維強化基材を積層して得られる複合材料において、クラックストッパーの役目を果たし、また、複合材料の成形時の残留応力の緩和の役目を果たす。特に、第1の樹脂は、複合材料が衝撃を受けた時に、炭素繊維強化基材の層間の損傷の抑制の役目を果たし、複合材料に優れた力学特性（特に、CAI、引張強度、圧縮強度）、すなわち、高韌性化効果をもたらす。

本発明の炭素繊維強化基材は、第1の樹脂による高韌性化効果が、4

0 MJ/m³以上の破壊歪エネルギーを有する炭素繊維束との組み合せにおいて得られることの知見に基づき、完成されたものである。

すなわち、40 MJ/m³以上の破壊歪エネルギーを有する炭素繊維束を用いない場合は、第1の樹脂による高韌性化効果は、感知出来ない程低いレベルになる。逆に、この炭素繊維束を用いても、第1の樹脂が布帛に前記の付着量において接着していない場合は、第1の樹脂がもたらす高韌性化効果は、本質的に発現しない。

高韌性化効果に加え、布帛の表面に第1の樹脂が偏在して接着していると、炭素繊維強化基材を積層した場合に、布帛の表面に付着している第1の樹脂がスペーサーとなって、隣接する炭素繊維強化基材の間にスペースが形成される。これを第1の樹脂によるスペーサー効果と呼称する。

このスペーサー効果は、後述するマトリックス樹脂である第3の樹脂が積層された炭素繊維強化基材に注入され複合材料が成形される際、第3の樹脂の流路の形成の役目を果たす。これにより、第3の樹脂の基材への含浸が容易になるだけでなく、その含浸速度も速くなり、複合材料の優れた生産性をもたらす。

このスペーサー効果は、第1の樹脂の高韌性化効果を複合材料の基材層間に集中して発現させる役目も果たす。その結果、より一層高い高韌性化効果がもたらされる。これを第1の樹脂による層間強化効果と呼称する。この効果は、当初、予想されなかつたものである。

第1の樹脂による高韌性化効果、スペーサー効果、層間強化効果は、第1の樹脂が布帛の表面に偏在していることにより、より一層発揮される。

第1の樹脂は、単層布帛においては、布帛片面に偏在して接着しても良いし、布帛の両面に偏在して接着していても良い。より低コスト

に第1の樹脂が布帛に偏在して接着した炭素繊維強化基材を製造する場合は、前者が好ましい。炭素繊維強化基材の表裏の使い分けをしたくない場合は、後者が好ましい。多層布帛においては、その最外層の片面あるいは両面に第1の樹脂を接着しても良いが、各層の表面に第1の樹脂をそれぞれ接着しておくと、より高い効果が発現されるので、好ましい。

第1の樹脂を布帛の表面に偏在させて接着させる場合、布帛はドライな布帛であることが好ましい。この場合には、第1の樹脂は、布帛の表面以外には、実質的に存在しない。

特公平6-94515号公報、あるいは、特開平5-337936号公報に、オートクレーブ成形法を前提としているプリプレグの表面に微粒子や織物を配置する技術が開示されている。しかし、生産性の良い複合材料を提供することを目的とする本発明は、オートクレーブ成形法では達成が困難である。基材のコシ、賦型性に代表される基材の取扱性は、この従来のプリプレグでは解決出来ない。更には、この従来のプリプレグには、粘着性を有するマトリックス樹脂（後述の第3の樹脂に相当）が含浸されているため、その上に粒子等を配置、接着することは容易である。しかし、ドライで粘着性を有していない布帛上に粒子等を配置するためは、全く新しい技術思想が必要である。

以下において、本発明が、図面の参照のもとに、より具体的に説明される。

第1図は、本発明の炭素繊維強化基材の一態様の平面模式図である。第1図において、炭素繊維強化基材11は、布帛15と布帛15に接着した第1の樹脂14とからなる。布帛15は、炭素繊維束からなるたて糸12と炭素繊維束からなるよこ糸13とからなり、たて糸12とよこ糸13とは、平織組織にて布帛15を形成している。この布帛15は、二方向性織物の一種である。たて糸12およびよこ糸13の炭素繊維束

は、多数の連続した炭素フィラメントからなる。第1の樹脂14は、布帛15の表面に散点状に点在して接着されている。

第2図は、第1図とは異なる態様の本発明の炭素繊維強化基材の平面模式図である。第2図において、炭素繊維強化基材21は、布帛25と布帛25に接着した第1の樹脂24とからなる。布帛25は、炭素繊維束からなるたて糸22とたて糸22よりも細い補助繊維束からなる補助糸23とからなり、たて糸22と補助糸23とは、平織組織にて布帛25を形成している。この布帛25は、炭素繊維束からなるたて糸22が主体をなしていることから、一方向性織物の一種である。たて糸22の炭素繊維束は、多数の連続した炭素フィラメントからなる。第1の樹脂24は、布帛25の表面に不連続状に接着されている。

第3図は、本発明の炭素繊維強化基材の別の態様の縦断面模式図である。第3図において、炭素繊維強化基材31は、布帛35と布帛35に接着した第1の樹脂34とからなる。布帛35は、炭素繊維束からなるたて糸32と炭素繊維束からなるよこ糸33とからなり、たて糸32とよこ糸33とは、平織組織にて布帛35を形成している。この布帛35は、二方向性織物の一種である。たて糸32およびよこ糸33の炭素繊維束は、多数の連続した炭素フィラメントからなる。第1の樹脂34は、布帛35の表面に偏在して接着されている。

第4図は、第3図とは異なる態様の本発明の炭素繊維強化基材の縦断面模式図である。第4図において、炭素繊維強化基材41は、布帛45と布帛45に接着した第1の樹脂44とからなる。布帛45は、炭素繊維束からなるたて糸42とたて糸42よりも細い補助繊維束からなるよこ糸43とからなり、たて糸42とよこ糸43とは、平織組織にて布帛45を形成している。この布帛45は、炭素繊維束からなるたて糸42が主体をなしていることから、一方向性織物の一種である。たて糸42

の炭素繊維束は、多数の連続した炭素フィラメントからなる。第1の樹脂44は、布帛45の表面に偏在して接着されている。

第1の樹脂は、第1図において、第1の樹脂14として示されるように、布帛15の表面に点在して接着していても良いし、第2図において、第1の樹脂24として示されるように、布帛25の表面に、第1図の場合に比べ布帛の表面をより広く覆っているが不連続状に接着していても良い。

第1図における第1の樹脂14が布帛15の表面に点在して接着している状態は、次のようにも説明出来る。すなわち、第1図において、布帛15の表面を海とし、第1の樹脂14を島とすると、第1図に示す第1の樹脂14の布帛15の表面における存在の状態は、海に散在する多数の小さい島群と云える。小さい島の最大幅は、たて糸12およびよこ糸13の幅より小さい。

第2図における第1の樹脂24が布帛25の表面に不連続状に接着している状態は、次のようにも説明出来る。すなわち、第2図において、布帛25の表面を海とし、第1の樹脂24を島とすると、第2図に示す第1の樹脂24の布帛25の表面における存在の状態は、海に散在する多数の大きな島群と云える。これらの大きな島のある島は、その内方に湖26を有する。大きい島の最小幅は、たて糸22の幅より大きく、最大幅は、たて糸22の4本の幅より小さい。

図には示されていないが、第1の樹脂の存在形態は、第1図の小さい島を形成する第1の樹脂と第2図の大きな島を形成する第1の樹脂とが混在する様子でも良い。

第1の樹脂が、フィルム状に全面的に布帛を覆って布帛に接着している場合、積層された炭素繊維強化基材への後述の第3の樹脂の含浸（特に積層面の垂直方向の含浸）を著しく妨げるため好ましくない。また、

第1の樹脂が吸水し易い場合で、第1の樹脂が、フィルム状の形態は勿論のこと、それ以外のフィラメント状や不織布状のように連続的に布帛を覆って布帛に接着している場合には、形成された複合材料が湿熱処理を受けるとき、第1の樹脂を経由して広範囲に吸水の影響が及んでしまうため好ましくない。

よって、第1の樹脂は、点状または不連続状に接着しているのが好ましい。特に、第1図に示すように、布帛15の表面に点在して接着している場合、その点（島）の平均直径（楕円形の場合は平均短径）は、小さければ小さいほど均一に布帛15の表面に分散させることが可能となるため、1mm以下が好ましく、250μm以下がより好ましくは、50μm以下が更に好ましい。

第1の樹脂が布帛の表面に偏在して接着した様の炭素繊維強化基材を複数枚積層する場合、表面に偏在している第1の樹脂の基材の面に垂直方向の凹凸が大き過ぎると、それに接して位置する炭素繊維束が大きく屈曲する。この場合、成形された複合材料の常温圧縮強度（Compression Strength、以下略してCSと記す）や湿熱処理後の高温圧縮強度（Compression at Hot/Wet、以下略してCHWと記す）等、複合材料の圧縮特性を損なう場合がある。一方、第1の樹脂が少な過ぎると複合材料の所望の特性が得られない。

かかる観点から、布帛の表面における第1の樹脂の平均厚さは、5乃至250μmであることが好ましい。より好ましくは、10乃至100μm、更に好ましくは、15乃至60μmである。

布帛への第1の樹脂の付着量は、布帛100重量部に対して1乃至20重量部である。好ましい付着量は、1乃至10重量部、より好ましく付着量は、3乃至7重量部、更に好ましい付着量は、4乃至6重量部である。

第1の樹脂の付着量が1重量部未満であると、炭素繊維強化基材のコシ、形態安定性、賦型性、積層する際のタック性等の炭素繊維強化基材の取扱性が劣り、複合材料の力学特性の向上効果も小さい。

第1の樹脂の付着量が20重量部を越えると、複合材料の力学特性、特にCHWに優れる複合材料が得られなかつたり、複合材料の炭素繊維配合率が低くなり過ぎるだけでなく、複合材料を得る際に炭素繊維強化基材またはプリフォームへのマトリックス樹脂である後述の第3の樹脂の含浸を妨げる場合がある。第1の樹脂の付着量が、10重量部以下である場合は、複合材料におけるプリフォームの層間を狭く、かつ平滑に出来るため、CHWやCSの圧縮特性をより向上させることが出来る。

布帛は、炭素繊維束からなる。布帛の形態としては、従来知られている種々の形態を用いることが出来る。例えば、織物（一方向性、二方向性、三次元性織物等）、編物、組物、たて糸（炭素繊維束）が一方向に引き揃えられたシート（以下、一方向性シートと記す）、一方向性シートをその方向性をことならしめて2層以上重ね合わせてなる多軸シート等が挙げられる。布帛は、ステッチ糸、結節糸、樹脂（不連続フィルム、不織布、バインダー等）等による各種接合手段により、複数の布帛を一体化したものであっても良い。

複合材料が輸送機器の構造部材として用いられる場合には、炭素繊維強化基材の布帛は、一方向性織物、二方向性織物、一方向性シートまたは多軸シート（特にステッチ糸により接合した多軸シート）であることが好ましい。

航空機の一次構造部材では、非常に高い力学特性（特に、CAI、CHW）が要求される。二方向性織物は、炭素繊維束が二方向に織組織を形成するため、たて糸とよこ糸との交錯点で、炭素繊維束のクリンプ（屈曲）が大きくなる場合がある。この場合、第3図に示すように、第

1の樹脂34がたて糸32とよこ糸33との交錯点の間に存在しない場合がある。この形態においては、要求に耐え得る力学特性が発現しにくくなる場合がある。

従って、より好ましい力学特性が得られるようにするためには、布帛は、一方向性織物または一方向性シートであることが好ましい。更に、マトリックス樹脂の含浸を考慮すると、たて糸（炭素繊維束）間に、補助よこ糸により形成される小さいクリンプが存在する一方向性織物がとりわけ好ましい。このクリンプの存在は、マトリックス樹脂の含浸流路の形成に役立ち、プリフォームにおけるマトリックス樹脂の含浸性を格段に向上させる。

第5図は、本発明の炭素繊維強化基材に用いられる布帛の別の態様（一方向性織物）の斜視図である。第5図において、一方向性織物51は、一方向に互いに平行に配列されたたて糸52とそれと直交する補助よこ糸53とが互いに交錯して平織組織をなしたものである。たて糸52は、炭素繊維束からなり、補助よこ糸53は、補助繊維束からなる。

一方向性織物51のたて糸52を形成する炭素フィラメントは、5,000乃至50,000本の連続した炭素フィラメントからなる。より好ましい炭素フィラメントの本数は、10,000乃至25,000である。

一方向性織物51のたて糸52の纖度は、300乃至5,000texであることが好ましい。纖度が300tex未満であると、たて糸52と補助よこ糸53との交錯点が多くなり過ぎ、交錯点におけるクリンプが大きくなるだけでなく、その数も多くなり、得られる複合材料の力学特性が劣る場合がある。纖度が5,000texを越えると、交錯点が少なくなり過ぎ、炭素繊維強化基材の形態安定性が劣る場合がある。

補助よこ糸53を形成する補助繊維束は、たて糸52と補助よこ糸53との交錯点でのたて糸52のクリンプ（屈曲）が小さくなるように選

定されるのが好ましい。それにより、たて糸52の炭素繊維束の特性を最大限に発現させることが可能となる。

補助よこ糸53を形成する補助繊維束の纖度は、たて糸52を形成する炭素繊維束の纖度の1/5以下、より好ましくは1/10以下であることが好ましい。その具体的な纖度は、用いる炭素繊維束および補助繊維束の種類、織物目付により異なるが、例えば、炭素繊維束として800texのものを用いて目付200g/m²の織物とする場合、補助繊維束の好ましい纖度は、10乃至100tex、より好ましくは20乃至50texである。

補助よこ糸23（第2図）あるいは補助よこ糸53（第5図）の織密度は、布帛の形態安定、たて糸のクリンプの影響の最小限化のため、0.3乃至6本/cmであるのが好ましく、より好ましくは1乃至4本/cmである。

補助繊維束の纖維素材としては、任意のものが使用出来るが、布帛密度の安定性の面から、成形時の加熱等により収縮しにくい纖維素材であることが好ましい。例えば、炭素繊維やガラス繊維や、アラミド、ポリアミド（特にPOY）、PBO、PVA、PE等の有機繊維や、これらの組み合わせを使用することが出来る。補助繊維束は、これらの纖維素材を合糸加工、撚加工、ウーリ加工、倦縮加工等の二次加工したものでも良い。

たて糸、よこ糸や補助よこ糸は、織組織を固定するために、接着機能を有する成分と組み合わせて用いることも出来る。接着機能を有する成分としては、例えば、ナイロンやポリエステル等の熱可塑性樹脂、エポキシや不飽和ポリエステルやフェノール等の熱硬化性樹脂等がある。その形態としては、纖維状、粒子状、エマルジョン状、ディスページョン状等がある。この形態で、接着機能を有する成分を、たて糸、よこ糸や

補助よこ糸と組み合わせることが出来る。その中でも纖維状のものを、補助纖維束と撚加工、補助纖維束にカバーリング加工して、補助よこ糸として用いると、織組織の固定効果が高い。

一方向性織物としては、第5図に示した平織組織以外に、綾織組織や朱子織組織もを含まれ、また、第6図に示すノンクリンプ構造の織物も含まれる。

第6図は、本発明の炭素纖維強化基材に用いられる布帛の別の態様（一方向性織物）の斜視図である。第6図において、一方向性織物61は、炭素纖維束からなるたて糸62とこれに平行に配列された補助纖維束からなる補助たて糸64と、これらと直交する方向に配列された補助纖維束からなる補助よこ糸63とからなる。補助たて糸64と補助よこ糸63とが互いに交錯することにより、炭素纖維束からなるたて糸62が一体に保持されて織物（ノンクリンプ構造の織物）61が形成されている。

この織物（ノンクリンプ構造の織物）61は、第5図に示される平織組織の一方向性織物51よりも更にクリンプを小さくすることが出来るため、複合材料において炭素纖維束の特性を更に高く発現させることが出来る。また、マトリックス樹脂の含浸の面からも、補助纖維束の存在により、樹脂の含浸流路が確保されるため、非常に優れた含浸性が得られる。

布帛が二方向性織物、一方向性織物、あるいは、一方向性シートである場合、炭素纖維強化基材またはプリフォームへの後述の第3の樹脂の含浸性や、複合材料の力学特性から、炭素纖維強化基材の炭素纖維目付、すなわち、布帛の炭素纖維目付は、50乃至500g/m²であることが好ましく、100乃至350g/m²であることがより好ましく、150乃至250g/m²であることが更に好ましい。炭素纖維強化基材

の厚みは、0.1乃至0.8mmであることが好ましく、0.15乃至0.7mmであることがより好ましく、0.2乃至0.6mmであることが更に好ましい。

布帛が多軸シートである場合、炭素繊維強化基材の炭素繊維目付は、150乃至1500g/m²であることが好ましく、300乃至1000g/m²であることがより好ましく、400乃至800g/m²であることが更に好ましい。多軸シートの目付が一方向性織物等の目付よりも大きくて良い理由は、特に厚み方向に例えばステッチ糸等がある場合には、厚み方向の樹脂流路が確保されるため、樹脂の含浸がより容易になることや、目付が小さいと多層にする意味合いが希薄になるためである。

炭素繊維強化基材は、樹脂の含浸性の面から、その通気性は、10乃至200cm³/cm²·secであることが好ましく、12乃至120cm³/cm²·secであることがより好ましく、15乃至100cm³/cm²·secであることが更に好ましい。

通気性が10cm³/cm²·sec未満であると、樹脂の含浸性に劣る。通気性が200cm³/cm²·secを越えると樹脂の含浸性には優れるが、逆に布帛の隙間が大きくなり過ぎ、複合材料にした場合に、樹脂リッチ部分を多く形成することによる力学特性の低下、サーマルクラックの発生等が起こるため好ましくない。

この通気性は、JIS-L-1096に記載のA法（フラジュール形法）に従い測定される布帛の空気の通過量をもって表される。この明細書における通気性の値は、大栄科学精器製作所製AP-360を用いて測定されたものである。

布帛は、第1の樹脂を布帛に塗布する際の樹脂の脱落を最小限に抑え、かつ炭素繊維束自体の特性を最大限に発現させるため、90%以上のカ

カバーファクターを有していることが好ましい。布帛のカバーファクターは、97%以上であることがより好ましく、99%以上であることが更に好ましい。

カバーファクターは、平面状にした布帛をその垂線方向から見て、 $100\text{ mm} \times 100\text{ mm}$ の単位面積における布帛中の炭素繊維（場合によっては補助糸やステッチ糸や結節糸等）が存在する（カバーされている）閉口部分の百分率を指し、カバーファクター(%) = 閉口部分の合計面積(mm^2) / $10,000$ により算出される。なお、炭素繊維強化基材を用いてカバーファクターを測定する場合は、第1の樹脂により閉口された部分は含めない。すなわち、布帛のカバーファクターと炭素繊維強化基材のカバーファクターとは、同義として扱える。

この測定は、布帛の任意の箇所で少なくとも5回行う。カバーファクターの値は、これらの測定値の平均値である。閉口部分の合計面積は、CCDカメラやスキャナー等により光学的に取り込まれた画像を元に画像処理を行い算出される。

90%以上のカバーファクターを有している布帛として、4mm以上の幅を有し、横断面形状が扁平な炭素繊維束からなる布帛（扁平炭素繊維束布帛）がある。炭素繊維束の幅は、5mm以上であることが好ましく、6mm以上であることがより好ましい。

扁平炭素繊維束布帛は、圧縮気体、ローラー、圧子等の手段により、開織処理されているものが好ましい。この開織処理により、布帛の厚みを小さく出来、複合材料における炭素繊維の配合率を高くすることが出来るからである。扁平炭素繊維束布帛（織物）自体は、特許第2955145号公報、特開平11-1840号公報に、より詳しく開示されている。炭素繊維束は、マトリックス樹脂の含浸の面や力学特性の発現率の面から、実質的に無撚のものであることが好ましい。

第1の樹脂としては、炭素繊維強化基材を積層する際のタック性発現のための加工温度の面から、50乃至150°Cの融点または流動開始温度を有しているものが好ましい。この融点または流動開始温度は、70乃至140°Cであることがより好ましく、90乃至120°Cであることが更に好ましい。

融点を示す樹脂については、その融点は、示差走査熱量計（DSC）により計測される樹脂の溶解温度である。融点を示さない樹脂については、その流動開始温度は、粘弾性測定（島津社製フローテスターCFT 500D、昇温速度1.5°C/分）により計測される流動開始温度である。

第1の樹脂の23°C、50%RHの吸水率（平衡吸水率）は、3重量%以下であることが好ましい。この吸水率は、2.2重量%以下であることがより好ましく、1.8重量%以下であることが更に好ましく、1.4重量%以下であることが更により好ましい。

平衡吸水率が3重量%を越えると、力学特性（特にCHW）に優れる複合材料が得られない場合がある。平衡吸水率は、ASTM-D-570に記載の方法に従って測定される。

第1の樹脂は、炭素繊維強化基材の取扱性を向上させ、それを用いて得られる複合材料の力学特性を向上させる樹脂であればとくに限定されない。第1の樹脂として、熱硬化性樹脂および／または熱可塑性樹脂を適宜選択して使用することが出来る。

熱硬化性樹脂としては、例えば、エポキシ、フェノール、ポリベンゾイミダゾール、ベンゾオキサジン、シアネットエスチル、不飽和ポリエスチル、ビニルエスチル、ユリア、メラミン、ビスマレイミド、ポリイミド、ポリアミドイミド等や、これらの共重合体、変性体および2種類以上ブレンドした樹脂、更にエラストマーやゴム成分、硬化剤、硬化促進剤等を含有する樹脂等が挙げられる。

進剤、触媒等を添加した樹脂等を使用することが出来る。

熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリエステル、ポリオレフィン、スチレン系樹脂、ポリオキシメチレン、ポリアミド、ポリウレタン、ポリウレア、ポリジシクロペントジエン、ポリカーボネート、ポリメチレンメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンエーテル、ポリエーテルイミド、ポリスルホン、ポリアリレート、ポリエーテルスルホン、ポリケトン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルケトンケトン、ポリアリレート、ポリエーテルニトリル、ポリイミド、ポリアミドイミド、フェノール、フェノキシ、ポリテトラフルオロエチレンなどのフッ素系樹脂、更にエラストマー（好ましくはブタジエン・アクリロニトリル、そのカルボン酸またはアミン変性体、フルオロエラストマー、ポリシロキサンエラストマー、）、ゴム（ブタジエン、スチレン・ブタジエン、スチレン・ブタジエン・スチレン、スチレン・イソプレン・スチレン、天然ゴム等）、RIM用樹脂（例えばポリアミド6、ポリアミド12、ポリウレタン、ポリウレア、ポリジシクロペントジエンを形成する触媒等を含むもの）、環状オリゴマー（ポリカーボネート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂等を形成する触媒等を含むもの）等や、これらの共重合体、変性体、および2種類以上ブレンドした樹脂等を使用することが出来る。

熱硬化性樹脂を第1の樹脂の主成分として用いる場合には、エポキシ、不飽和ポリエステル、フェノールから選ばれる少なくとも1種であるのが好ましく、その中でもとりわけエポキシが好ましい。エポキシを使用すると、接着性が高いため基材の取扱いに優れるだけでなく、特に後述の第3の樹脂としてエポキシ樹脂を用いた場合に高い力学特性を発現することが出来るため好ましい。

エポキシを第1の樹脂の主成分とする場合は、硬化剤や硬化触媒等を

含んでも良いし、含まなくても良いが、第1の樹脂のライフの面から、後者の方が好ましい。前者の場合でも潜在性の高い硬化剤や硬化触媒であれば、特に大きな問題とはならない。

熱可塑性樹脂を第1の樹脂の主成分として用いる場合には、ポリアミド、ポリスルfonyl、ポリエーテルスルfonyl、ポリエーテルイミド、ポリフェニレンエーテル、ポリイミド、ポリアミドイミド、フェノキシから選ばれる少なくとも1種のであるのが好ましく、その中でもポリアミド、ポリエーテルイミド、ポリフェニレンエーテル、ポリエーテルスルfonyl、フェノキシがとりわけ好ましい。

熱可塑性樹脂は、第1の樹脂の主成分となり、その配合量が、70乃至100重量%であることが好ましい。配合量は、75乃至97重量%であることがより好ましく、80乃至95重量%であることが更に好ましい。配合量が70重量%未満であると、力学特性に優れた複合材料を得難いことがある。熱可塑性樹脂を主成分とした場合、第1の樹脂の布帛への接着性や接着加工性が劣る場合がある。この場合には、第1の樹脂に少量の粘着付与剤、可塑剤等を配合すると良い。

炭素繊維強化基材は、第1の樹脂に加え、第1の樹脂（より好ましくは後述の第3の樹脂）よりも融点もしくは流動開始温度の高い第2の樹脂が、布帛に接着されていることが好ましい。この第2の樹脂の布帛への接着量は、布帛100重量部に対して1乃至10重量部であることが好ましい。これにより、力学特性（特にCAI、CHW）をより一層高く発現させることが可能となる。第2の樹脂は、150°C以上の融点または流動開始温度を有しているものが好ましい。この融点または流動開始温度は、180°C以上であることがより好ましく、210°C以上であることが更に好ましい。

第2の樹脂は、第1の樹脂の融点もしくは流動開始温度において、融

解しない、あるいは、流動しないものであればよく、第2の樹脂は、融点も流動開始温度も有さないもの、すなわち、融解または流動開始よりも先に分解が生じるものでも良い。

布帛に第1の樹脂に加え第2の樹脂が接着している、好ましくは布帛の表面にこれらが偏在して接着していることにより、第1の樹脂のみの場合よりも更に優れた高韌性化効果や層間強化効果が発現され、炭素繊維強化基材を積層して得られる複合材料の力学特性（特にC A I）を著しく高くすることが出来る。

第2の樹脂が第1の樹脂よりも前記効果を高く発現し得る理由は、第1の樹脂よりも高い融点もしくは流動開始温度を有すること、または、第1の樹脂が融解もしくは流動する温度で溶解も流動もしないことにある。それ以外にも、既に接着機能を有する第1の樹脂が存在していることにより、第2の樹脂自体が接着機能を有することが必ずしも必要でないため、第2の樹脂として、例えば、韌性が高いが接着機能が発現しない樹脂、または、基材の取扱性の向上に寄与しないをような樹脂をも使用することができ、第2の樹脂の種類および形態について、その選択の幅が第1の樹脂よりも格段に広く出来る点も挙げられる。

これらのメカニズムを考慮することにより、比較的低温で接着性を発現し、かつ力学特性を少なくとも低下させない（好ましくは力学特性を向上させる）第1の樹脂が用いられ、これに加え力学特性を一層高く発現させる第2の樹脂が、ドライな布帛に接着することにより、より好まし炭素繊維強化基材を得ることが出来る。

第2の樹脂は、布帛の内部に接着していても、その表面に偏在して接着していても良いが、上記効果の発現を効率的に発現するためには、第1の樹脂の場合と同様に、実質的に布帛の表面に偏在して接着しているのが好ましい。

第2の樹脂の布帛への付着量は、布帛100重量部に対して1乃至10重量部であることが好ましい。より好ましい付着量は、布帛100重量部に対して2乃至9重量部、更に好ましい付着量は、3乃至7重量部、とりわけ好ましい付着量は、4乃至6重量部である。

第2の樹脂の付着量が1重量部未満であると、力学特性の向上効果が小さい場合がある。第2の樹脂の付着量が10重量部を越えると、特に湿熱処理後のCHWに優れる複合材料が得られなかつたり、複合材料の炭素繊維配合率が低くなり過ぎるだけでなく、複合材料を得る際に炭素繊維強化基材へのマトリックス樹脂である後述の第3の樹脂の含浸を妨げる場合がある。

この第2の樹脂を設ける意味を、より具体的に図面を参照して説明する。

第7図は、本発明の炭素繊維強化基材の別の態様の縦断面模式図である。第7図において、炭素繊維強化基材71は、炭素繊維束からなるたて糸72と炭素繊維束からなるよこ糸73とからなる布帛（二方向性織物）76と布帛76に接着した第1の樹脂74および第2の樹脂75からなる。炭素繊維強化基材71は、第3図の炭素繊維強化基材31に対し、布帛に第1の樹脂74に加え第2の樹脂75が接着されている点で相違する。第2の樹脂75は、粒子状で、布帛76の表面に偏在して付着している。

第8図は、本発明の炭素繊維強化基材の第7図とは異なる態様の縦断面模式図である。第8図において、炭素繊維強化基材81は、炭素繊維束からなるたて糸82と補助繊維束からなる補助よこ糸83とからなる布帛（一方向性織物）86と布帛86に接着した第1の樹脂84および第2の樹脂85からなる。炭素繊維強化基材81は、第4図の炭素繊維強化基材41に対し、布帛に第1の樹脂84に加え第2の樹脂85が接

着されている点で相違する。第2の樹脂85は、粒子状で、布帛86の表面に偏在して付着している。

第2の樹脂は、第1の樹脂により布帛に接着されていても、第2の樹脂が単独で布帛に接着していても良いが、第1の樹脂により布帛に接着されているのが好ましい。つまり、第2の樹脂は、第1の樹脂と一体化した状態で布帛に接着していても、第1の樹脂とは一体化せずに、各々が独立した状態で布帛に接着していても良いが、前者の一体化した形態が好ましい。

一体化した形態をとることにより、第2の樹脂を確実に布帛の表面に接着させることが出来る。また、第2の樹脂自体を布帛に直接接着させようとすると、第1の樹脂を接着させる温度より高い温度にすることが必要となる。これに対し、第2の樹脂を第1の樹脂により布帛に接着させることにより、より低い温度での第2の樹脂の布帛への接着が可能となる。

これにより、炭素繊維強化基材の製造効率が高められる。また、第2の樹脂が接着機能を有する必要がなくなるため、第2の樹脂の種類および形態の選択の幅が広くなり、より力学特性を高く発現するものを選択することが出来るようになる。

一体化とは、それぞれが分離していない状態を指し、例えば、第1の樹脂の粒子と第2の樹脂の粒子とを単に混合（ドライブレンド）したものは、それぞれが分離しているため一体化しているとはいわない。

第2の樹脂が、第1の樹脂と一体化して接着している場合は、第2の樹脂と第1の樹脂とが実質的に相溶しないものであると、第1の樹脂と第2の樹脂との化学的反応性が最小限に抑制されることにより、第1の樹脂と第2の樹脂とを溶融状態で混合して一体化する場合にも高粘度化を極力抑制することが出来る。また、第2の樹脂の種類および形態の選

択に制約を受けにくくなるため、その選択の幅が広がり、得られる複合材料の力学特性（特に C A I）をより一層向上させることも出来るメリットもある。かかる視点からは、第2の樹脂は第1の樹脂に実質的に相溶しないものが好ましい。

第1の樹脂と第2の樹脂とが一体化している場合、第2の樹脂の表面の少なくとも一部分（好ましくは表面積の 50% 以上、更に好ましくは 90% 以上）が第1の樹脂にて被覆されて一体化している形態のものが好ましい。かかる形態で第1の樹脂および第2の樹脂が布帛に接着していると、それぞれを単に混合（ドライブレンド）したもの（一体化していないもの）に較べて、より確実に第2の樹脂を第1の樹脂により布帛に接着出来る。

第1の樹脂と第2の樹脂とを一体化する方法としては、両者を予め溶融混合して所望の形態にしても良いし、両者が溶解する溶媒を用いて混合して脱溶媒して所望の形態にしても良い。作業環境の面から、溶融混合が好ましい。溶融混合は、単軸または2軸押出機、バンバリミキサー、ニーダー、3本ロール等から適切な装置を選択することにより行うこと出来る。

第2の樹脂の形態としては、特に制限はなく、フィラメント状や、例えば、織物、編物、不織布、マット等の布帛状、粒子状、不連続状等の任意の形態をとることができ、これらを組み合わせて使用することも出来る。これらの形態は、複合材料の使用目的によって使い分けるのが好ましいが、ミクロ的な均一性の面、力学特性の向上効果の面、吸水の抑制の面から、粒子状（好ましくは球状）または不連続状であるのが最も好ましい。

第2の樹脂が粒子状の形態である場合、均一に布帛表面に分散させるために、その平均粒子直径は、1乃至 500 μm であることが好ましい。

平均粒子直径は、より好ましくは1乃至 $1\text{ }5\text{ }0\text{ }\mu\text{m}$ であり、更に好ましくは3乃至 $1\text{ }0\text{ }0\text{ }\mu\text{m}$ である。平均粒子直径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 未満であると、布帛を構成する炭素繊維束の炭素フィラメントの間に入り込むものが多くなり、表面に接着させる粒子の量がばらつく。また、平均粒子直径が $1\text{ }5\text{ }0\text{ }\mu\text{m}$ を越えると、粒子直径が大きくなるので、所定の粒子散布重量に対して、接着させる粒子の数が少なくなり、均一な散布が困難な場合がある。平均粒子直径は、レーザー回折・散乱法にて測定したD₅₀である。この測定は、セイシン企業社製LMS-24にて行われた。

第2の樹脂の23°C、50RHの吸水率は、2.5重量%以下であることが好ましい。より好ましい吸水率は、1.8重量%以下であり、更に好ましい吸水率は、1.5重量%以下であり、とりわけ好まし吸水率は、1.1重量%以下である。吸水率が2.5重量%を越えると、力学特性（特にCHW）に優れる複合材料が得られない場合がある。吸水率は、ASTM-D-570に従って測定される値を指す。

第2の樹脂も、第1の樹脂と同様に、本発明の課題を解決する樹脂であればとくに限定されない。第2の樹脂の主成分は、韌性の高い熱可塑性樹脂であることが好ましく、上述の第1の樹脂の例に挙げられたものが使用出来る。その中でも、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリスルfonyl、ポリエーテルスルfonyl、ポリフェニレンエーテル、ポリエーテルエーテルケトンおよびポリエーテルケトンケトンから選ばれる少なくとも1種であるのがよく、特にポリアミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルスルfonylから選ばれる少なくとも1種であると上記の効果を容易に発現することが出来る。

第2の樹脂の主成分として、ポリアミドを使用する場合は、少なくともポリアミド6、ポリアミド66、ポリアミド12、ポリアミド610、

ポリアミド612、イソフタル酸やテレフタル酸やパラキシレンジアミンやメタキシレンジアミン等の芳香族のジカルボン酸またはジアミン、ジメチルビス(p-アミノシクロヘキシル)メタン等の脂環式のジカルボン酸またはジアミンから選ばれる少なくとも1種の成分からなるホモポリアミドまたは共重合ポリアミドであるのが好ましい。

第2の樹脂に適するポリアミドの市販品としては、例えば、東洋紡社製透明ナイロンT-714EやT-714HやT-600、ダイセル・ヒュルス社製トロガミドT5000やCX7323、EMS-CHEMIE製グリルアミドTR55、TR90、東レ社製SP500(粒子状)、クラレ社製ジェネスタ等が挙げられる。

ポリアミドのDSCにより測定されるガラス転移点は、100°C以上であることが好ましく、125°C以上であることがより好ましく、150°C以上であることが更に好ましい。この好ましいポリアミドは、複合材料の成形時に対する耐熱性が充分であり、上述の第2の樹脂を用いる効果(特にCAI)を一層高めることが出来る。但し、例えば、ポリアミド12は、ガラス転移点が100°C未満だが高いCAIの向上効果を発現する。すなわち、融点を有するポリアミドに関しては、ガラス転移点は30°C乃至280°Cであることが好ましい。

熱可塑性樹脂を第2の樹脂として用いる場合は、第1の樹脂として、エポキシ等の熱硬化性樹脂を用い、第1の樹脂と第2の樹脂とを一体化して接着すると、非常に高いレベルでCAIとCHWとの両立を実現出来る。また、第1の樹脂として低融点ポリアミド等の低融点熱可塑性樹脂を用いて一体化して接着すると、CAIに関してはとりわけ高いレベルを実現することが出来る。

第2の樹脂は、その副成分として、熱硬化性樹脂を含むことが好ましく、上述の第1の樹脂の例に挙げられるものが使用出来る。その中でも、

エポキシまたはフェノールが好ましく、この副成分により、第2の樹脂の主成分が被覆されたり、少なくとも部分的（好ましくは全面的）にポリマー・アロイ（好ましくは相互侵入網目構造（IPN））化されないと、後述の第3の樹脂との化学的相互作用を制御出来る。これにより、上述の第2の樹脂を用いる効果（特にCAI）を一層高めることが出来る。第2の樹脂の耐薬品性や耐熱性の向上、吸水の抑制の面からも好ましい効果を発現する。

かかる効果は、特に第2の樹脂として、熱可塑性樹脂（特にポリアミド）を用いる場合に顕著に発現する。副成分として熱硬化性樹脂を含む場合（特にIPN化した場合）は、第2の樹脂は、融点も流動開始温度も有さなくなる場合があるが、この第2の樹脂は、第1の樹脂の融点または流動開始温度において、融解または流動しないものであれば良い。

本発明に係るプリフォームは、上述の炭素繊維強化基材が少なくとも2層積層され、それぞれの炭素繊維強化基材同士が上述の第1の樹脂または第2の樹脂により接着されて一体化しているものである。

この接着が、炭素繊維強化基材の全面に及んでいると、プリフォームの取扱性が劣ったり、マトリックス樹脂の含浸を阻害することがある。この接着は、複数の積層された炭素繊維強化基材が一体として取り扱うことが出来る程度であれば良く、基材同士が部分的に接着している方が好ましい。

炭素繊維強化基材の積層において、布帛への第1の樹脂または第2の樹脂の接着量が異なる炭素繊維強化基材が積層されても良い。特に雄型と雌型とを用いるRTMに用いるプリフォームの場合や、雄型または雌型のいずれか一方と、バッグ材とにより形成されるキャビティを減圧し、大気圧との差圧を利用して樹脂注入する真空圧成形に用いるプリフォームの場合、積極的に、第1の樹脂または第2の樹脂の接着量が異なる炭

素繊維強化基材を用いることにより、後述の第3の樹脂の流路を確保かつ制御することが出来る。

このことをより具体的に図面を参照して説明する。第9図は、本発明のプリフォームの一態様の縦断面模式図である。第9図において、炭素繊維束からなる布帛92の表面に、第1の樹脂93および第2の樹脂94が偏在して接着している本発明の炭素繊維強化基材90が4層に積層されている。これら4層の炭素繊維強化基材90は、第1の樹脂93または第2の樹脂94により、それぞれ接着されて、プリフォーム91を形成している。このプリフォーム91は、4層の炭素繊維強化基材90が一体化したドライなプリフォームであり、その嵩高さは、第1の樹脂93または第2の樹脂94による層間の接着により、最小限に抑制されている。従って、プリフォーム91は、その取扱性に優れている。

本発明に係る複合材料は、形成されたプリフォームに、マトリックス樹脂として第1の樹脂と異なる第3の樹脂が含浸した後固化したものである。プリフォームに含浸された第3の樹脂は、含浸後、固化（硬化または重合）される。第3の樹脂の固化により、複合材料が形成される。

このことをより具体的に図面を参照して説明する。第10図は、本発明の複合材料の一態様の縦断面模式図である。第10図において、複合材料101は、第9図に示されたプリフォーム91における積層された炭素繊維強化基材90の層間の間隙に、第3の樹脂102が含浸され、更に硬化または重合することにより固化して形成されている。

第3の樹脂102は、第1の樹脂93と同様に、本発明の課題を解決する樹脂であれば特に限定されないが、その成形性、力学特性の面から熱硬化性樹脂であるのが好ましく、上述の第1の樹脂の例に挙げられるものが使用出来る。但し、第1の樹脂と異なる点は、注入成形に供する場合は、注入温度では液状である必要がある点である。

第3の樹脂である熱硬化性樹脂としては、エポキシ、フェノール、ビニルエステル、不飽和ポリエステル、シアネットエステル、ビスマレイミドベンゾオキサジンから選ばれる少なくとも1種であると本発明の課題を容易に解決出来るため好ましい。更にエラストマーやゴム、硬化剤、硬化促進剤、触媒等を添加した樹脂も使用することが出来る。中でも、例えば航空機の一次構造部材で要求される非常に高い力学特性（特に、CAI、CHW）を達成するためには、エポキシまたはビスマレイミドであるのが好ましく、とりわけエポキシが好ましい。

第3の樹脂と第1の樹脂とは、その役割がそれぞれ異なることから、少なくとも一部でも異なるものを用いる方が良い。すなわち、第3の樹脂としては、含浸性に優れ（注入温度で樹脂粘度が低く、ゲル化時間が長い）、かつ力学特性に優れる樹脂を、第1の樹脂としては、布帛の取扱性を向上し、かつ高い力学特性を付与する樹脂をそれぞれ選択して使用するのが好ましい。勿論、第1の樹脂と第3の樹脂とが、その一部の成分に共通の成分を有することに何ら制限はなく、両者の相性の面からは好ましい場合もある。

第3の樹脂102を後述の注入成形にてプリフォーム91に含浸させる場合は、第3の樹脂は、その粘度が低いと含浸が容易なため、成形サイクルを短く出来る。この粘度は、注入温度において、 $400\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下が好ましく、 $200\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下がより好ましい。注入温度は、 100°C 以下であると設備が簡易なものに出来るため好ましい。

複合材料は、例えば、注入成形（RTM、RFI、RIM、真空圧成形等）、プレス成形等の各種成形方法およびそれらを組み合わせた成形方法にて成形することが出来る。

より好ましい複合材料の成形方法としては、生産性の高い注入成形方法が挙げられる。この成形方法として、RTMがある。RTMとしては、

例えば、雄型および雌型により形成したキャビティ中に樹脂を加圧して注入する成形方法がある。この場合、キャビティを減圧して樹脂を注入するのが好ましい。好ましい成形方法として、真空成形方法もある。真空成形方法としては、例えば、雄型または雌型のいずれか一方とフィルム等のバッグ材、例えば、ナイロンフィルム、シリコンラバー等により形成したキャビティを減圧し、大気圧との差圧にて樹脂を注入する成形方法がある。この場合、キャビティ内のプリフォームに樹脂拡散媒体（メディア）を配置して樹脂含浸を促進し、成形後に複合材料からメディアを分離することが好ましい。これらの具体的な成形方法は、成形コストの面から好ましく用いられる。

本発明に係る複合材料の用途は、特に限定されない。この複合材料は、優れた力学特性（特にCAI、CHW）を有しているため、特に航空機、自動車、船舶等の輸送機器における一次構造部材、二次構造部材、外装部材、内装部材もしくはそれらの部品の内に用いられると、その効果を最大限に発現する。

第11図は、航空機の一次構造部材を示す概略斜視図である。第11図において、航空機111は、主翼112、床支持桁113、胴体114、垂直尾翼115、水平尾翼116等の各構造部材からなる。これらの構造部材に、本発明の炭素繊維強化基材からなるプリフォームにマトリックス樹脂が含浸されて成形された複合材料を使用すると、優れた力学特性（特にCAI、CHW）を発現するだけでなく、高い生産性で構造部材が製造出来る。

第12図は、本発明の複合材料が用いられた構造要素の一例の概略斜視図である。第13図は、本発明の複合材料が用いられた構造要素の別の一例の概略斜視図である。第12図において、構造部材121は、スキン材122、桁材123、リブ材124からなる。第13図において、

構造部材 131 は、スキン材 132、桁材 133、リブ材 134 からなる。従来は、スキン材 122、132、桁材 123、133、リブ材 124、134 をそれぞれ別々に成形し、これをリベットや接着剤にて接合して構造部材を製造していたが、本発明の複合材料によれば、スキン材と桁材やリブ材とを一体成形することが可能となり、構造部材の成形コストを大幅に低減することが出来る。

以下、実施例を用いて本発明を更に説明する。実施例における原材料は、次の通りである。

炭素繊維束 A-素材：PAN系炭素繊維、フィラメント数：24, 000本、束纖度：1, 000tex、引張強度：5830 MPa、引張弾性率：294 GPa、破壊歪エネルギー：58 MJ/m³。

炭素繊維束 B-素材：PAN系炭素繊維、フィラメント数：12, 000本、束纖度：800tex、引張強度：4, 900 MPa、引張弾性率：235 GPa、破壊歪エネルギー：52 MJ/m³。

炭素繊維束 C-素材：PAN系炭素繊維、フィラメント数：6, 006本、束纖度：396tex、引張強度：3, 530 MPa、引張弾性率：235 GPa、破壊歪エネルギー：27 MJ/m³。

ガラス繊維束-素材：ECE 225 1/0 1Z、束纖度：22.5 tex、バインダータイプ：“DP”（日東紡績社製）。

第1の樹脂 A-素材：ポリエーテルスルfonyl樹脂（住友化学工業社製スミカエクセル 5003P の微粉碎品）60重量%とエポキシ樹脂（日本化薬社製 AK-601）40重量%とを2軸押出機にて溶融混練して相溶させた樹脂組成物、ガラス転移点：75°C。

第1の樹脂 B-素材：エポキシ樹脂（ジャパンエポキシレジン社製エピコート 1004 AF）、流動開始温度：100°C。

第1の樹脂 C-素材：エポキシ樹脂（3M社製 PT500）。

第2の樹脂一素材：ポリアミド樹脂（E M S 昭和電工社製グリルアミドTR55、ガラス転移点=162°C）90重量%と、エポキシ樹脂および硬化剤10重量%とをポリマー化（IPN化）した球状粒子。レーザー回折・散乱法による平均粒子径（D₅₀）が13μm。

第3の樹脂一素材：予め70°Cに加熱した次の主液100重量部に硬化液を32重量部加え、均一になるまで攪拌した液状エポキシ樹脂組成物、70°CにおけるE型粘度計による粘度：250 mPa·s。

主液—エポキシ樹脂として、Vantico社製”アラルダイト”MY-721を30重量部、ジャパンエポキシレジン社製”エピコート”825を20重量部、日本化薬社製AK-601を20重量部、大日本インキ化学工業社製”エピクロン”HP-7200Lを30重量部、および、硬化促進剤としてp-トルエンスルホン酸-n-プロピル1.4重量部をそれぞれ計り取り、100°Cにおいて均一になるまで攪拌したもの。

硬化液—芳香族ポリアミンとして、ジャパンエポキシレジン社製”エピキュア”Wを18.1重量部、三井化学ファイン社製3,3'-ジアミノジフェニルスルホンを7.2重量部、住友化学工業社製”スミキュア”Sを7.2重量部をそれぞれ計り取り、90°Cにおいて均一になるまで攪拌したもの。

実施例1

第1の樹脂Aを冷凍粉碎して、粒子にした。この粒子の平均粒子径D₅₀は124μmであった。

炭素繊維束Aをたて糸とし、ガラス繊維束を補助よこ糸として、一方向性織物Aを製織した。この織物Aは、平織で、織物厚み0.33mm、炭素繊維目付295g/m²、たて糸密度2.8本/cm、よこ糸密度3本/cmを有する。得られた一方向性織物Aは、たて糸である炭素繊

維束の幅が3.5 mm、幅と厚みの比が10以上であり、扁平状の織物であった。なお、製織前の炭素繊維束Aは、5.8 mm幅、0.15 mm厚であった。

得られた一方向性織物A上に、粒子状の第1の樹脂Aを、エンボスロールとドクターブレードにて計量しながら、自然落下させ、振動ネットを介して均一に分散させながら塗布した。この塗布において、織物100重量部に対し第1の樹脂10重量部が塗布された。更に、遠赤外線ヒーターにて180乃至200°Cに加熱しながら、離型処理を施した金属ニップローラーにて加圧して、粒子状の第1の樹脂Aを一方向性織物Aに接着し、冷却して巻き取って、炭素繊維強化基材Aを得た。なお、本実施例では、製織工程から冷却工程まで、織機とオンラインで連続して行った。得られた炭素繊維強化基材Aの厚みは0.36 mm、通気性は、 $23.7 \text{ cm}^3 / \text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ 、カバーファクターは、99%であった。

実施例2

第1の樹脂B50重量部と、第2の樹脂50重量部とを、ニーダーを用いて170°Cにて溶融混練した後に冷凍粉碎して、両者が一体化した粒子を得た。この粒子の平均粒子径D₅₀は38 μmであった。第2の樹脂は、第1の樹脂Bの流動開始温度では融解も流動もせず、両者は相溶していないものであった。

次に、ここに得られた粒子を、実施例1の製織により得られた一方向性織物A上に、ノードソン社製トリボIIガンにて帶電させながら圧縮空気にて均一分散させながら塗布した。この塗布において、織物100重量部に対し粒子14重量部が塗布された。更に、ホットプレスローラーにて、140乃至160°Cに加熱しながら、粒子を一方向性織物Aに接着し、冷却して巻き取りって、炭素繊維強化基材Bを得た。なお、本実施例では、製織工程と塗布・接着・冷却工程とは、オフラインで不連続

に行った。粒子は、実施例 1 の場合よりも更に均一に一方向性織物 A 上に分散しており、実施例 2 の塗布、接着方法は、実施例 1 の方法より一層優れていた。

実施例 3

炭素繊維束 A をたて糸とし、ガラス繊維束に低融点ナイロン糸（東レ社製エルダー 6 t e x）をカバリング加工した補助よこ糸とした一方向性織物 C を製織した。この織物 C は、平織で、織物厚み 0. 26 mm、炭素繊維目付 193 g / m²、たて糸密度 1. 8 本 / cm、よこ糸密度 3 本 / cm を有する。織物 C は、たて糸である炭素繊維束の幅が 5. 5 mm、幅と厚みの比が 20 以上であり、実施例 1 の一方向性織物 A よりも更に扁平状の織物であった。織物 C を用いた点および織物 100 重量部に対し第 1 の樹脂 A 14 重量部を織物 C に塗布した点以外は、実施例 1 と同様にして、炭素繊維強化基材 C を得た。得られた炭素繊維強化基材 C の厚みは 0. 37 mm、通気性は、72. 0 cm³ / cm² · sec、カバーファクターは、93 % であった。

実施例 4

炭素繊維束 B をたて糸およびよこ糸として、二方向性織物 D を製織した。この織物 D は、平織で、織物厚み 0. 19 mm、炭素繊維目付 193 g / m²、たて糸密度 1. 21 本 / cm、よこ糸密度 1. 21 本 / cm を有する。この織物 D を用いた点および織物 100 重量部に対し第 1 の樹脂 A 5 重量部を織物 D に塗布した点以外は、実施例 1 と同様にして、炭素繊維強化基材 D を得た。得られた炭素繊維強化基材 D の厚みは 0. 24 mm、通気性は、15. 6 cm³ / cm² · sec、カバーファクターは、99 % であった。

実施例 5

炭素繊維強化基材 A および炭素繊維強化基材 B を、それぞれ、長さ 3

40 mm、幅340 mmにカットし、積層構成が [-45° / 0° / +45° / 90°] を二回繰り返したものと2組用意し、それを90° 層を向かい合わせて対称積層になるように貼り合わせた。得られた2種の積層体を、それぞれ平面型に配置し、シーラントとバッグ材（ポリアミドフィルム）にて密閉してキャビティを形成した。キャビティには、減圧吸引口を設けた。減圧吸引口から真空ポンプによってキャビティ内を吸引して、真空に減圧し、賦形型を80°Cに温調した。この状態で1時間保持し、室温に冷却してから吸引を中止して、疑似等方プリフォームAおよび疑似等方プリフォームBのそれぞれを得た。

実施例 6

炭素繊維強化基材Cおよび炭素繊維強化基材Dを用いて、実施例5と同様の積層構成を三回繰り返したものと2組み用意し、対称積層になるよう貼り合わせた。得られた2種の積層体を、賦形型を用いてプレス機で、130°Cで150 kPaの圧力を加えて5分保持し、引き続き加圧したまま室温に冷却してから放圧し、疑似等方プリフォームCおよび疑似等方プリフォームDのそれぞれを得た。

実施例 7

炭素繊維基材Aおよび炭素繊維基材Bは、積層構成が [0°] を4層、炭素繊維強化基材Cは、6層貼り合わせた以外は、実施例5と同様にして一方向プリフォームA、一方向プリフォームBおよび一方向プリフォームCをそれぞれ得た。

実施例 8

疑似等方プリフォームA、疑似等方プリフォームB、疑似等方プリフォームCならびに疑似等方プリフォームD、および、一方向プリフォームA、一方向プリフォームBならびに一方向プリフォームCを、それぞれ80°Cの成形型に配置し、プリフォーム上に樹脂拡散媒体（34メッシュ）

シユ金網) を配置して、シーラントとバッグ材(ポリアミドフィルム)にて、密閉してキャビティを形成した。キャビティに樹脂注入口と減圧吸引口を設けた。減圧吸引口から真空ポンプによってキャビティ内を吸引して真空に減圧し、成形型および各プリフォームを80°Cに温調した。次いで、事前に調合・真空脱泡した第3の樹脂を80°Cに保ちながら、樹脂注入口から大気圧を利用して注入した。第3の樹脂が減圧吸引口に到達した時に樹脂注入口を閉じて、樹脂注入を停止した。それ以降は、減圧吸引口から真空ポンプにより減圧を続けながら180°Cで2時間保持して、各プリフォームに含浸した第3の樹脂を硬化させ、疑似等方平板A、疑似等方平板B、疑似等方平板Cならびに疑似等方平板D、および、一方向平板A、一方向平板Bならびに一方向平板Cをそれぞれ得た。

疑似等方平板Aの炭素纖維含有率V_fは、54体積%、疑似等方平板Bの炭素纖維含有率V_fは、56体積%、疑似等方平板Cの炭素纖維含有率V_fは、55体積%、ならびに、疑似等方平板Dの炭素纖維含有率V_fは、53体積%であった。

一方向平板Aの炭素纖維含有率V_fは、55体積%、一方向平板Bの炭素纖維含有率V_fは、56体積%、ならびに、一方向平板Cの炭素纖維含有率V_fは、56体積%であった。

これらの複合材料は、どこにもピンホールやボイドが見当たらず、良好な成形が行われていることが実証された。

得られた疑似等方平板A、疑似等方平板B、疑似等方平板Cおよび疑似等方平板Dのそれぞれから、長152mm×幅102mmの平板を切り出し、クーポンを得た。各クーポンの中心に5.44kg(12ポンド)の錘を落下させて、6.67kJ/m(1500in·lb/in)の落錘衝撃を与えた後、各クーポンの常温圧縮強度CAIを測定した。

また、得られた一方向平板A、一方向平板Bおよび一方向平板Cのそれぞれから、SACMA S.R.M 1R-94に準拠したクーポンを得た。各クーポンを70°Cの温水中に14日間浸漬し（湿熱処理）、その後直ちに各クーポンの高温（82°C）0°圧縮強度CHWを測定した。また、一方向平板Aおよび一方向平板Cの各クーポンを湿熱処理をせずに、各クーポンの常温0°圧縮強度CSを測定した。

更に、一方向平板A、一方向平板Bおよび一方向平板Cのそれぞれから、SACMA S.R.M 4R-94に準拠したクーポンを得た。各クーポンの室温0°引張強度TSを測定した。

比較例1

第1の樹脂Aを接着しない以外は実施例1と同様にして一方向性織物Aをそのまま炭素繊維強化基材Eとして用いた。

比較例2

炭素繊維束Cをたて糸とし、ガラス繊維束を補助よこ糸とした一方向性織物Fを製織した。織物Fは、平織で、織物厚み0.2mm、炭素繊維目付193g/m²、たて糸密度4.87本/cm、よこ糸密度3本/cmを有する。織物Fに、織物100重量部に対し第1の樹脂C5重量部を塗布した以外は、実施例1と同様にして炭素繊維強化基材Fを得た。

比較例3

炭素繊維強化基材Eおよび炭素繊維強化基材Fを用いる以外はそれぞれ炭素繊維強化基材Aおよび炭素繊維強化基材Cと同様にして、疑似等方プリフォームEならびに疑似等方プリフォームF、および、一方向プリフォームEならびに一方向プリフォームFをそれぞれ得た。

比較例4

疑似等方プリフォームEならびに疑似等方プリフォームF、および、

一方向プリフォームEならびに一方向プリフォームFを用いる以外は実施例8と同様にして疑似等方平板Eならびに疑似等方平板F、および、一方向平板Eならびに一方向平板Fをそれぞれ成形し、測定に供した。疑似等方平板Eの炭素纖維含有率V_fは、59体積%、疑似等方平板Fの炭素纖維含有率V_fは、56体積%であった。一方向平板Eの炭素纖維含有率V_fは、60体積%、一方向平板Fの炭素纖維含有率V_fは、56体積%であった。

以上の結果を表1に示す。

表 1

基材	炭素纖維束の特性		第1の樹脂 付着量 (重量部)	第2の樹脂 付着量 (重量部)		
	引張弾性率(GPa)					
	破壊歪エネルギー(MJ/m ³)					
A	294		10	なし		
	58					
B	294		7	7		
	58					
C	294		14	なし		
	58					
D	235		5	なし		
	53					
E	294		なし	なし		
	58					
F	235		5	なし		
	27					

表 1 (続き)

基材	基材の取扱性	C A I	C H W	C S	T S
		(MPa)	(MPa)	(MPa)	(MPa)
		(ksi)	(ksi)	(ksi)	(ksi)
A	良好	248	972	1428	2766
		36	141	207	401
B	良好	276	1028	---	2808
		40	149	---	407
C	良好	282	952	1421	2966
		41	138	206	430
D	良好	232	---	---	---
		34	---	---	---
E	不良	165	1041	---	2738
		24	151	---	397
F	良好	109	996	---	---
		16	144	---	---

表1から明らかなように、炭素繊維強化基材A、B、C、DおよびFは、織物上に接着した第1の樹脂により、プリプレグ手法により得られる基材より弱く扱い易い基材であり、そのコシ、織物の目ズレ・蛇行等が生じない形態安定性、持ち運び性、賦形性等の取扱性に非常に優れた基材であった。また、これらをプリフォーム化する際には、優れたタック性を発現し、積層した炭素繊維強化基材が剥がれない（バラバラにならない）強固にバルク化されたプリフォームを得ることができた。

一方、第1の樹脂が接着していない炭素繊維強化基材Eは、その取扱

性に劣るだけでなく、タック性がないため、各層がバラバラになり、バルク化されたプリフォームを得ることができなかつた。

力学特性の面からは、本発明に係る炭素繊維強化基材 A、B、C、および、D は、第 1 の樹脂を接着していない炭素繊維強化基材 E に較べて、C A I は著しく向上しているにも関わらず、C H W、T S は同等またはそれ以上を発現している。一方、炭素繊維強化基材 F は、本発明に係る炭素繊維強化基材と異なるため、第 1 の樹脂を用いているにも関わらず特に C A I に著しく劣り、構造部材等の高い力学特性が要求される用途には不適であった。

産業上の利用可能性

本発明によれば、マトリックス樹脂の含浸性が良好で、特に衝撃付与後または湿熱処理後の圧縮強度等の力学特性に優れる複合材料を生産性よく得られるだけでなく、基材のコシ、形態安定性、賦型性、積層する際のタック性等の優れた取扱い性を有する炭素繊維強化基材、それを積層してなるプリフォームおよびプリフォームにマトリックス樹脂を含浸してなる複合材料が得られる。

このようにして得られた複合材料は、航空機、自動車、船舶等の輸送機器における構造部材、内層部材または外層部材などの各部材をはじめ、幅広い分野に適するが、特に航空機の構造部材に好適である。

請 求 の 範 囲

1. 炭素繊維束からなる布帛と該布帛に接着した第1の樹脂とからなる炭素繊維強化基材において、前記炭素繊維束は、多数の連続炭素ファイラメントからなり、前記炭素繊維束の引張弾性率が 210 GPa 以上であり、かつ、前記炭素繊維束の破壊歪エネルギーが 40 MJ / m³ 以上であり、前記布帛に接着した前記第1の樹脂の量が、前記布帛 100 重量部に対して、1乃至 20 重量部であることを特徴とする炭素繊維強化基材。
2. 前記第1の樹脂の量が、前記布帛 100 重量部に対して 1 至 10 重量部である請求の範囲第1項に記載の炭素繊維強化基材。
3. 前記布帛に接着した第1の樹脂が、前記炭素繊維束の内部よりも前記布帛の表面により多く偏在している請求の範囲第1項に記載の炭素繊維強化基材。
4. 前記炭素繊維束の前記引張弾性率が 280 を超え 500 GPa 未満であり、かつ、前記炭素繊維束の破壊歪エネルギーが 53 MJ / m³ 以上である請求の範囲第1項に記載の炭素繊維強化基材。
5. 前記布帛が、一方向性織物、二方向性織物または一方向性シートであり、炭素繊維強化基材の炭素繊維目付が 50 至 500 g / m² で、かつ、厚みが 0.1 至 0.8 mm である請求の範囲第1項に記載の炭素繊維強化基材。

6. 前記布帛が、一方向性織物または一方向性シートであり、炭素繊維強化基材の通気性が 10 乃至 $200 \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ である請求の範囲第1項に記載の炭素繊維強化基材。

7. 前記第1の樹脂が、前記布帛の表面に点在し、点在しているそれぞれの第1の樹脂の直径が、 1 mm 以下である請求の範囲第1項に記載の炭素繊維強化基材。

8. 前記第1の樹脂が、前記布帛の表面に不連続状に存在している請求の範囲第1に記載の炭素繊維強化基材。

9. 前記第1の樹脂が、前記布帛の表面に存在し、表面に存在する第1の樹脂の平均厚さが、 5 乃至 $250 \mu\text{m}$ 以下である請求の範囲第1項に記載の炭素繊維強化基材。

10. 前記第1の樹脂の融点または流動開始温度が、 50 乃至 150°C である請求の範囲第1項に記載の炭素繊維強化基材。

11. 前記第1の樹脂の主成分が、熱硬化性樹脂である請求の範囲第1項に記載の炭素繊維強化基材。

12. 前記第1の樹脂の主成分が、熱可塑性樹脂である請求の範囲第1項に記載の炭素繊維強化基材。

13. 前記熱可塑性樹脂の量が、前記第1の樹脂の 70 乃至 100 重量% である請求の範囲第12項に記載の炭素繊維強化基材。

14. 前記第1の樹脂の主成分が、エポキシ、ポリアミド、ポリエーテルイミド、ポリフェニレンエーテル、ポリエーテルスルфонおよびフェノキシから選ばれた少なくとも1種である請求の範囲第1項に記載の炭素繊維強化基材。

15. 前記第1の樹脂よりも融点または流動開始温度が高い第2の樹脂が、前記布帛100重量部に対して1乃至10重量部の量で前記布帛に接着している請求の範囲第1項に記載の炭素繊維強化基材。

16. 前記第1の樹脂の融点もしくは流動開始温度において溶解しないまたは流動しない第2の樹脂が、前記布帛100重量部に対して1乃至10重量部の量で前記布帛に接着している請求の範囲第1項に記載の炭素繊維強化基材。

17. 前記第2の樹脂が、前記第1の樹脂により前記布帛の表面に接着されている請求の範囲第15または16項に記載の炭素繊維強化基材。

18. 前記第2の樹脂が、平均粒子直径が1乃至 $500\mu\text{m}$ の粒子である請求の範囲第15乃至17項のいずれかに記載の炭素繊維強化基材。

19. 前記第2の樹脂の主成分が、熱可塑性樹脂である請求の範囲第15乃至18項のいずれかに記載の炭素繊維強化基材。

20. 前記第2の樹脂の主成分が、ガラス転移点が30乃至280°Cのポリアミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミドおよびポリエー

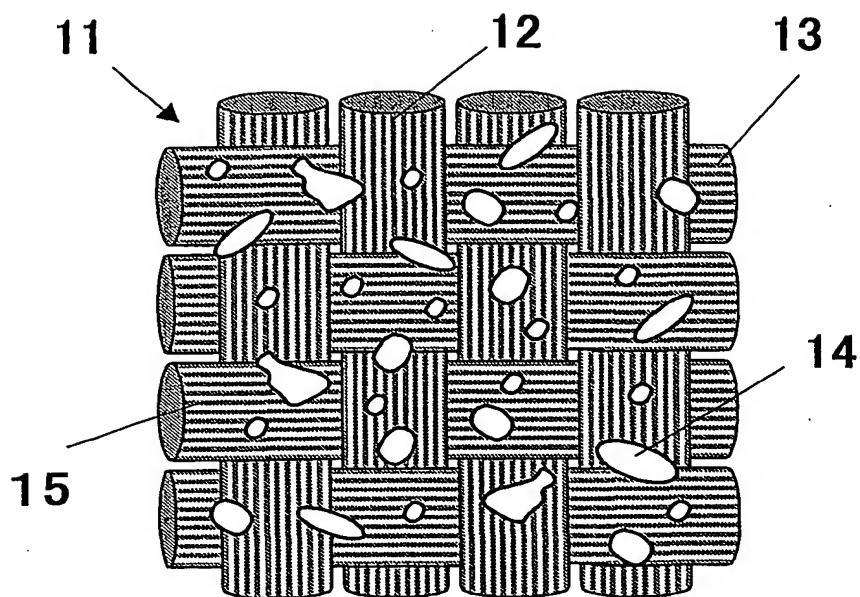
テルスルフロンから選ばれた少なくとも 1 種の熱可塑性樹脂である請求の範囲第 15 乃至 19 項のいずれかに記載の炭素繊維強化基材。

21. 少なくとも請求の範囲第 1 乃至 20 項のいずれかに記載の炭素繊維強化基材が、2 層以上積層されてなるプリフォームであって、該炭素繊維強化基材同士が、前記第 1 の樹脂または前記第 2 の樹脂により接着され一体化しているプリフォーム。

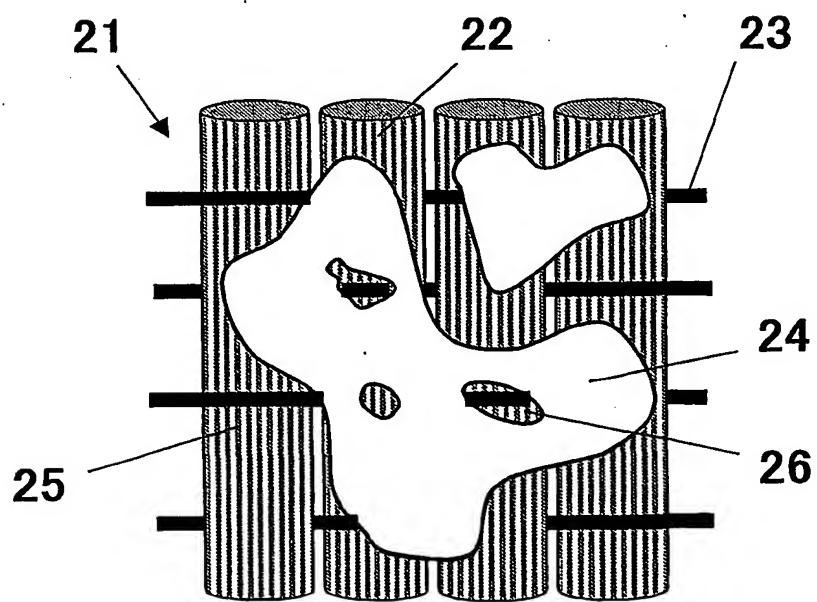
22. 少なくとも請求の範囲第 21 項に記載のプリフォームと第 3 の樹脂とからなる複合材料であって、前記プリフォームに前記第 1 の樹脂と異なる第 3 の樹脂が含浸されてなる複合材料。

23. 航空機、自動車、または、船舶の一次構造部材、二次構造部材、外装部材、内装部材、および、これら部材を形成する部品のいずれかに用いられる請求の範囲第 22 項に記載の複合材料。

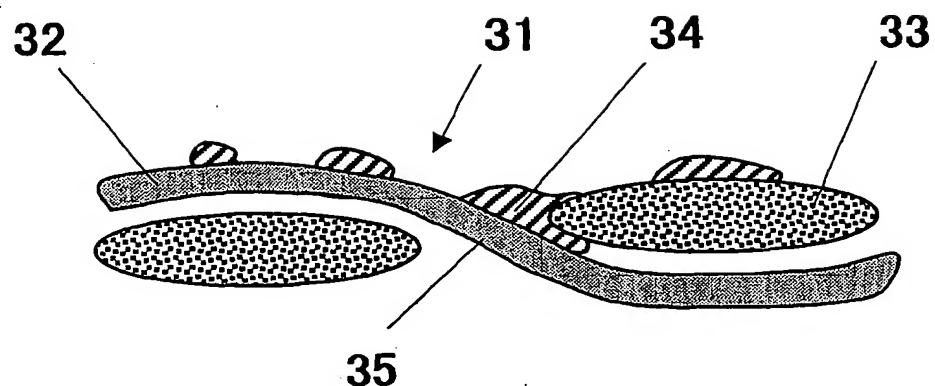
第1図



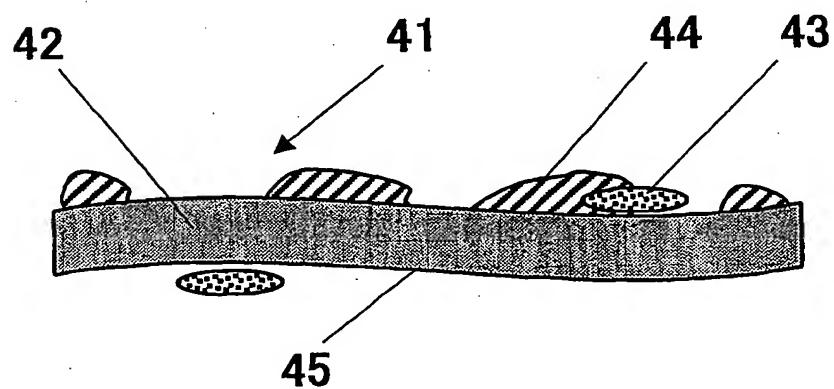
第2図



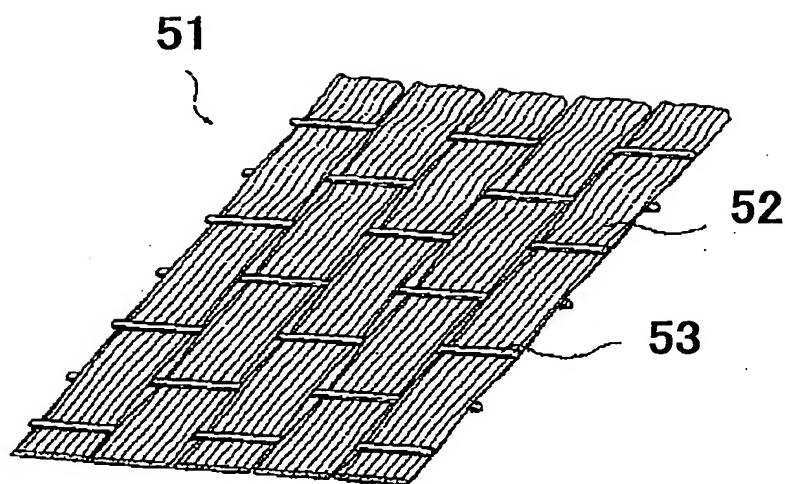
第3図



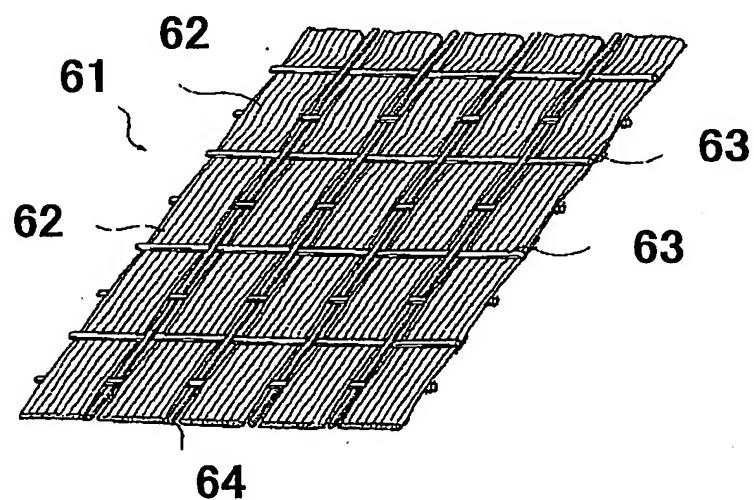
第4図



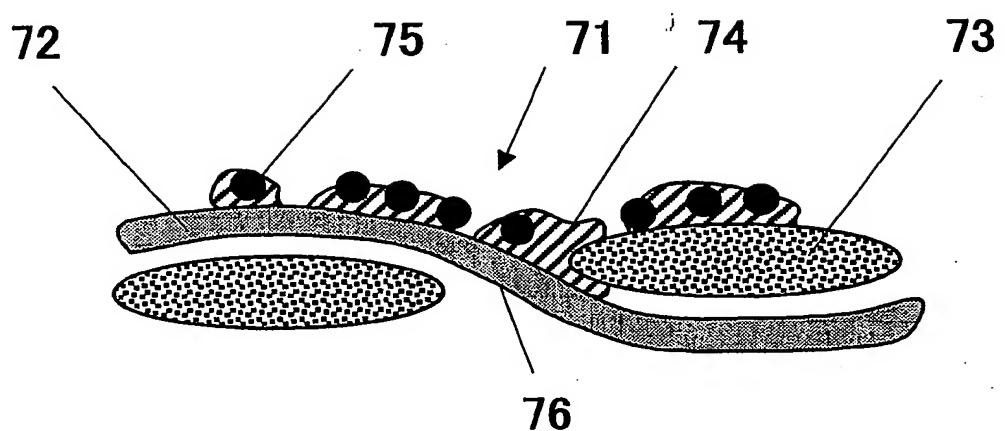
第5図



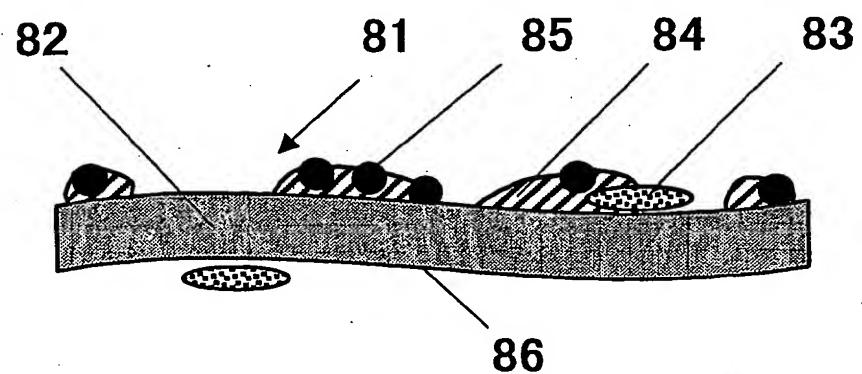
第6図



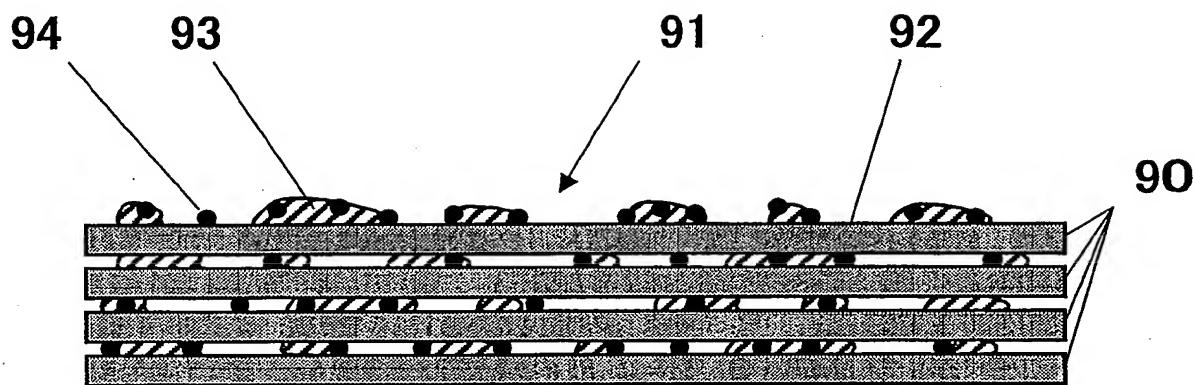
第7図



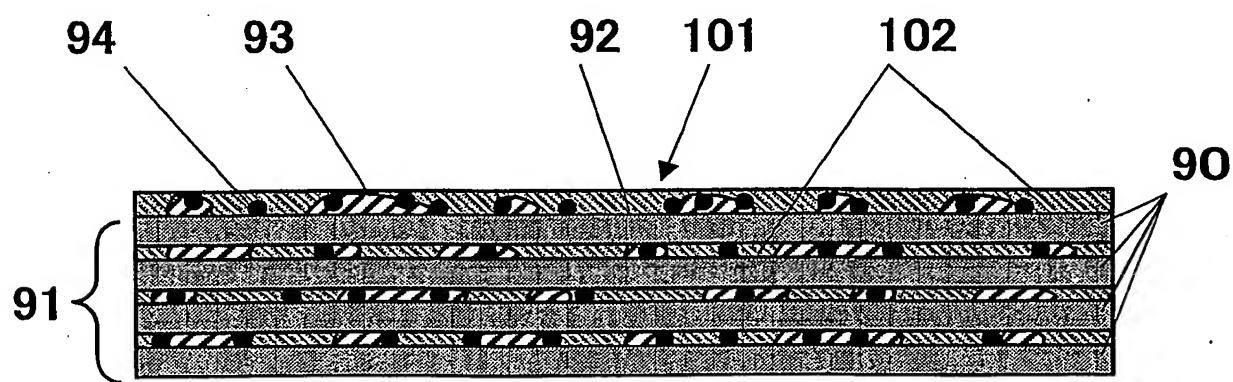
第8図



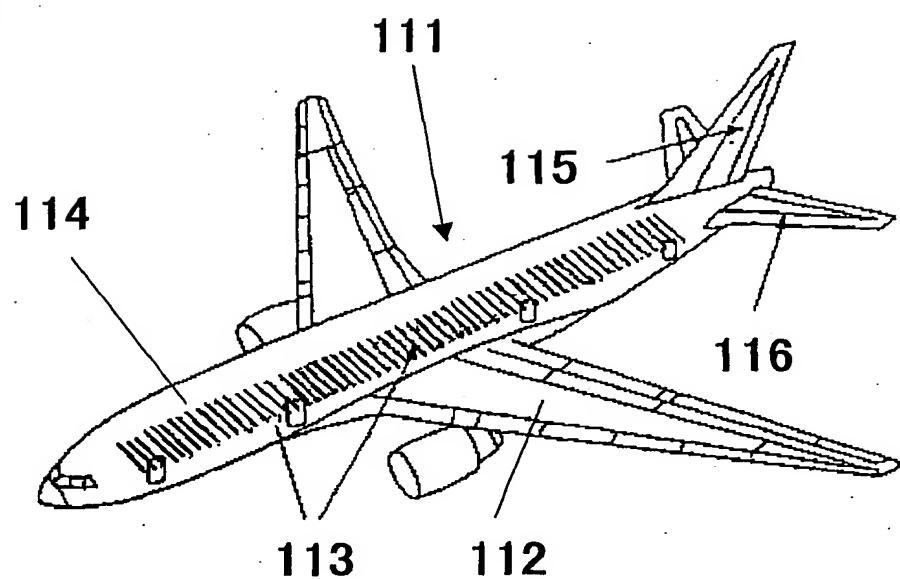
第9図



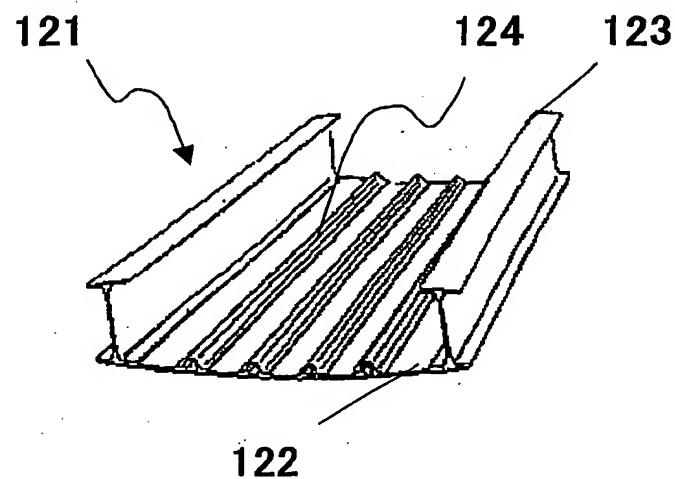
第10図



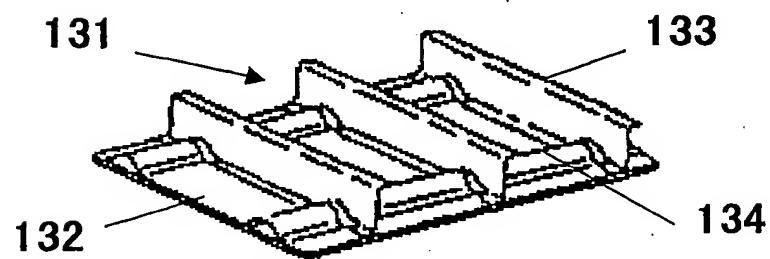
第11図



第12図



第13図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/06696

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ D06M15/55, 15/59, B29B15/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ D06M15/00-15/715, B29B15/08-15/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 96/38280 A (Toho Rayon Kabushiki Kaisha), 05 December, 1996 (05.12.96), & EP 834384 A & JP 8-323748 A & US 6054177 A	1-6, 9-21, 23
Y	JP 9-177333 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 08 July, 1997 (08.07.97), (Family: none)	1-11, 21-23
Y	JP 8-300526 A (Toray Industries, Inc.), 19 November, 1996 (19.11.96), (Family: none)	1-23
X	JP 8-337666 A (Toray Industries, Inc.), 24 December, 1996 (24.12.96), (Family: none)	1-10, 12-14, 21, 23

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E"	earlier document but published on or after the international filing date
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&"	document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 30 September, 2002 (30.09.02)	Date of mailing of the international search report 22 October, 2002 (22.10.02)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int.C17 D06M15/55, 15/59, B29B15/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int.C17 D06M15/00-15/715, B29B15/08-15/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2002年

日本国登録実用新案公報 1994-2002年

日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	WO 96/38280 A (TOHO RAYON KK) 1996. 12. 05 & EP 834384 A & JP 8-323748 A & US 6054177 A	1-6, 9-21, 23
Y	JP 9-177333 A (三菱レイヨン株式会社) 1997. 07. 08 (ファミリーなし)	1-11, 21-23
Y	JP 8-300526 A (東レ株式会社) 1996. 11. 19 (ファミリーなし)	1-23

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

30.09.02

国際調査報告の発送日

22.10.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

小石 真弓

4S 9727

印

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

C(続き) : 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 8-337666 A (東レ株式会社) 1996.12.24 (ファミリーなし)	1-10, 12-14, 21, 23